

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-427-438>



УДК 546.05

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Взаимодействие аниона $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$
с вторичными аминами**

**Е.Ю. Матвеев^{1,2,✉}, С.С. Новиков¹, В.Я. Левицкая¹, А.И. Ничуговский¹,
И.Е. Соколов^{1,3}, К.Ю. Жижин^{1,2}, Н.Т. Кузнецов²**

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

³Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи, Москва, 109240 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: cat1983@yandex.ru

Аннотация

Цели. ¹⁰B-нейтронозахватная терапия является одним из наиболее перспективных методов лечения злокачественных опухолей. В качестве борсодержащих агентов нередко применяются соединения на основе кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$), как имеющие очень высокую удельную концентрацию атомов бора в расчете на одну частицу. Однако использование таких соединений связано с необходимостью разработки новых методов функционализации борных кластеров, связанных с получением борсодержащих производных с биологически активными функциональными группами. Одним из наиболее удобных методов модификации анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) является взаимодействие их производных, содержащих циклические заместители оксониевого типа, с отрицательно заряженными или нейтральными нуклеофильными реагентами. Раскрытие заместителей данного типа приводит к образованию кллозо-боратов с функциональными группами, отделенными от кластера алкоксильной

спейсерной цепочкой. Целью настоящего исследования является разработка методов синтеза производных клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с пendantsными азотсодержащими группами.

Методы. Общий контроль протекания реакций раскрытия циклических заместителей осуществлялся на основании данных ^{11}B спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Строение полученных производных, в том числе природу присоединенных функциональных групп определяли на основании данных 1H , ^{13}C ЯМР с тестом на присоединенные протоны (АРТ) и инфракрасной спектроскопии (ИК). Молекулярную массу синтезированных соединений подтверждали методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР-МС).

Результаты. Исследовано взаимодействие аниона $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$ с вторичными аминами (диметиламин, дипропиламин, диаллиламин, дибутиламин, диизобутиламин, морфолин, ди-втор-бутиламин) в среде этанола. Показано, что в результате реакций происходит раскрытие циклического заместителя с присоединением нуклеофильного реагента. Синтезированы семь новых производных клозо-декаборатного аниона с пendantsными азотсодержащими группами.

Выводы. Разработан новый метод получения клозо-декаборатов с аммониевыми группами, отделенными от борного кластера алкоксильной спейсерной группой. Показано, что применение аминов различного строения принципиально не влияет на ход протекающих реакций и позволяет эффективно регулировать состав и строение целевых производных. Полученные соединения могут быть вовлечены в дальнейшие реакции модификации за счет реакционноспособной пendantsной группы, а также могут быть использованы в роли эффективных полидентатных лигандов. Клозо-декабораты с пendantsными азотсодержащими группами и их производные представляют значительный интерес в синтезе соединений, перспективных для применения в ^{10}B -нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, клозо-декаборатный анион, оксониевые производные клозо-декаборатного аниона, раскрытие циклического заместителя, вторичные амины, ^{10}B -нейтронозахватная терапия злокачественных опухолей

Для цитирования: Матвеев Е.Ю., Новиков С.С., Левицкая В.Я., Ничуговский А.И., Соколов И.Е., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Взаимодействие аниона $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$ с вторичными аминами. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(5):427–438. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-427-438>

RESEARCH ARTICLE

Interaction of the anion $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$ with secondary amines

Evgeniy Yu. Matveev^{1,2,✉}, Sergey S. Novikov¹, Valeriya Ya. Levitskaya¹, Artemiy I. Nichugovskiy¹, Ilya E. Sokolov^{1,3}, Konstantin Yu. Zhizhin^{1,2}, Nikolay T. Kuznetsov²

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

³Federal Research Center of Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Moscow, 109240 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: cat1983@yandex.ru

Abstract

Objectives. One of the most promising methods of treating malignant tumors is ^{10}B -neutron capture therapy. While compounds based on cluster boron anions $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) are often used as boron-containing agents due to the very high specific concentration of boron atoms per particle, the use of such compounds is associated with the need to develop new methods for the functionalization of boron clusters associated with the production of boron-containing derivatives containing biologically active functional groups. One of the most convenient methods of modification of $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) anions is the interaction of their derivatives containing cyclic oxonium-type substituents with negatively charged or neutral nucleophilic reagents. The disclosure of substituents of this type leads to the formation of closo-borates with functional groups separated from the cluster by an alkoxyl spacer chain. The purpose of this study is to develop methods for the synthesis of derivatives of the closo-decaborate anion $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ with pendant nitrogen-containing groups.

Methods. The general control of the reactions of the disclosure of cyclic substituents was carried out on the basis of ^{11}B nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy data. The structure of the obtained derivatives, including the nature of the attached functional groups, was determined using ^1H , ^{13}C attached proton test (APT) NMR and infrared (IR) spectroscopy data. The molecular weight of the synthesized compounds was confirmed by electrospray ionization mass-spectrometry (ESI-MS).

Results. The interaction of the anion $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$ with secondary amines (dimethylamine, dipropylamine, diallylamine, dibutylamine, diisobutylamine, morpholine, di-sec-butylamine) in an ethanol environment is investigated. As a result of the reactions, a cyclic substituent is shown to expand with the addition of a nucleophilic reagent. Seven new derivatives of the closo-decaborate anion with pendant nitrogen-containing groups have been synthesized.

Conclusions. A developed method for obtaining closo-decaborates with ammonium groups separated from the boron cluster by an alkoxyl spacer group is presented. It is shown that the use of amines of various structures does not fundamentally affect the course of the reactions, allowing the composition and structure of the target derivatives to be effectively regulated. The resulting compounds can be involved in further modification reactions due to a reactive pendant group, as well as being suitable for use as effective polydentate ligands. Closo-decaborates with pendant nitrogen-containing groups and their derivatives are of considerable interest in the synthesis of compounds for use in ^{10}B -neutron capture therapy of malignant tumors.

Keywords: cluster boron anions, closo-decaborate anion, oxonium derivatives of closo-decaborate anion, disclosure of cyclic substituent, secondary amines, ^{10}B -neutron capture therapy of malignant tumors

For citation: Matveev E.Yu., Novikov S.S., Levitskaya V.Ya., Nichugovskiy A.I., Sokolov I.E., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. Interaction of the anion $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$ with secondary amines. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(5):427–438 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-427-438>

ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) представляют собой один из уникальных примеров полностью неорганических кластеров, обладающих высокой устойчивостью к действию окислителей и склонностью к замещению экзо-полиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы [1–3]. Производные на основе борных полиэдров этого класса находят все более широкое применение

в науке и технике, причем одной из наиболее значимых областей остается медицинская сфера, а именно ^{10}B -нейтронозахватная терапия злокачественных опухолей [4–14]. В связи с этим очень актуальной является разработка новых методов синтеза *клозо*-боратов, содержащих биологически активные группы, которые также могут быть модифицированы.

Функционализация кластерных анионов бора может быть связана как непосредственно с борным кластером, так и с уже введенными

функциональными группами. Одним из основных методов прямой функционализации анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) является электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение (electrophilic-induced nucleophilic substitution, EINS) экзо-полиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы [15–19]. Такой метод позволяет получать обширный круг клозо-боратов, но имеет и недостатки, связанные с возможным взаимодействием нуклеофильных реагентов с кислотами Льюиса, которые являются инициаторами подобных процессов. Модификация уже введенных экзо-полиэдрических групп позволяет значительно расширить круг получаемых борсодержащих соединений. Например, в последние годы набирает популярность метод модификации тиольных и нитрильных производных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ [20–23]. Однако часто необходимо получать соединения, содержащие так называемые пendants функциональные группы, отделенные относительно инертным фрагментом от борного кластера, чтобы избежать влияния последнего. Поэтому одним из наиболее удобных методов функционализации борных кластеров является замещение экзо-полиэдрических атомов водорода на молекулы циклических простых эфиров с последующим раскрытием образующихся циклических заместителей оксониевого типа с помощью нуклеофилов. В результате таких реакций образуются клозо-бораты с пendants функциональными группами, присоединенными к борному кластеру через алкоксильную спейсерную цепь. Применение обширного круга нуклеофильных реагентов позволяет получать производные анионов $[B_nH_n]^{2-}$ с заданным строением [24–30].

Цель настоящей работы – выявление условий и особенностей взаимодействия 1,4-диоксанового производного клозо-декаборатного аниона, $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$, с вторичными аминами (диметиламин, дипропиламин, диаллиламин, дибутиламин, диизобутиламин, ди-втор-бутиламин, морфолин), в ходе которого образуются клозо-декабораты с пendants аммониевыми группами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы физико-химического анализа

Инфракрасные (ИК) спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Инфралюм ФТ-02 (Люмэкс, Россия) в области 400–4000 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток из смеси исследуемого соединения и KBr. 1H , ^{11}B , ^{13}C спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) растворов исследуемых веществ в полностью дейтерированном

диметилсульфоскиде (ДМСО- d_6) с тестом на прикрепленные протоны (англ. Attached Proton Test, APT) записывали на ЯМР-спектрометре DPX-300 (Bruker, Германия) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. Масс-спектры записывали с использованием тройного квадрупольного масс-спектрометра TSQ Quantum Access MAX (Thermo Fisher Scientific, США), снабженного источником API (HESI-II), четырехканальным насосом Agilent 1200 G1311A (Agilent, США) и 6-портовым инжектором с внешней петлей объемом 0.002 cm^3 . Образцы вводили в источник ионов путем ручной петлевой инъекции в поток растворителя. В качестве растворителей использовали ацетонитрил (ACN) класса для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и деионизированную воду, полученную на установке Milli-Q (Millipore, США). Расход насоса был установлен на уровне 0.4 мл/мин в изократическом режиме ACN/ H_2O (50:50). Ионизацию электрораспылением (ИЭР) проводили в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов при следующих условиях: напряжение распыления – 2.5 кВ, температура трубки для переноса ионов 350 °С, температура испарителя 300 °С, давление газа (N_2) 35 у.е., расход вспомогательного газа 10 у.е. Масс-спектры (МС) записывали в режиме полного сканирования в диапазоне m/z 100–600. Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения Xcalibur (версия 2.0).

Элементный анализ на бор проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC-e (PerkinElmer, США). Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли на элементном CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (Eurovector Instrument, Италия).

Материалы

$[2-(1-(1,4\text{-диоксаний}))\text{нонагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония}, (n\text{-Bu}_4\text{N})[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]$ был синтезирован по разработанной ранее методике [31]. 1,4-диоксан очищали согласно [32]. Диметиламин (33% водный раствор, Sigma-Aldrich, США), дибутиламин (>99.5%, Sigma-Aldrich, США), дипропиламин (99%, Sigma-Aldrich, США), диаллиламин (99%, Sigma-Aldrich, США), ди(втор-бутил)амин (99%, Sigma-Aldrich, США), диизобутиламин (99%, Sigma-Aldrich, США), морфолин (99%, Sigma-Aldrich, США), этанол (95%, Sigma-Aldrich, США), метанол (99.9%, Merck, Германия), иодид цезия (х.ч., Химмед, Россия), хлорид тетрафенилфосфония (99.9%, Sigma-Aldrich, США), диметилформамид (99.8%, Sigma-Aldrich, США).

Эксперимент

К суспензии 45 мг (0.1 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ в 10 мл этанола (95%) добавляли 0.6 ммоль вторичного амина (40 мкл 33% водного раствора диметиламина или 85 мкл дипропиламина, или 105 мкл дибутиламина, или 105 мкл диизобутиламина, или 52 мкл морфолина, или 75 мкл диаллил-амина) и нагревали при перемешивании в течение 2 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному или светло-желтому раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся белый или светло-желтый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода-метанол (1:1) и высушивали при глубоком вакууме.

**2-[2-(2-диметиламмониезтоксид)этоксид]-
нонагидро-клозо-декаборат цезия,
 $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$**

Выход: 0.030 г (79%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 10.16 (с, 1H, NH), 3.65 (т, 2H, CH_2 (α)), 3.40 (т, 2H, CH_2 (γ)), 3.16 (м, 4H, CH_2 (β , δ)), 2.77 (с, 6H, CH_3 (ϵ)), от 1.00 до -0.50 (м, 9H, B_{10}H_9). ^{11}B { ^1H } ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 0.8 (с, BO (2)), -0.3, -3.5 (оба с, по 1B, BH (10, 1)), -21.5 (с, BH (3, 5, 6, 9)), -27.2 (с, 2B, BH (7, 8)), -31.5 (с, 1B, BH (4)). ^{13}C АРТ ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 71.2 (CH_2 (β)), 70.1 (CH_2 (γ)), 63.2 (CH_2 (α)), 55.2 (CH_2 (δ)), 42.8 (CH_3 (ϵ)). ИК (KBr, cm^{-1}): 3075, 2720 ($\nu(\text{N}^+-\text{H})$), 2467 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 1471 ($\delta(\text{H}-\text{N}^+-\text{H})$). Найдено (%): С, 18.59; Н, 3.58; N, 3.61; В, 28.12; $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{CsNO}_2$. Вычислено (%): С, 18.80; Н, 3.61; N, 3.65; В, 28.20. ИЭР-МС. Найдено, m/z : 250.3 $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^-$. ($\text{C}_6\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{NO}_2$). Вычислено: $M = 250.3$.

**2-[2-(2-дипропиламмониезтоксид)этоксид]-
нонагидро-клозо-декаборат цезия,
 $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$**

Выход: 0.036 г (81%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 9.81 (с, 1H, NH), 3.68 (т, 2H, CH_2 (α)), 3.38 (т, 2H, CH_2 (γ)), 3.20 (т, 2H, CH_2 (β)), 3.13 (т, 2H, CH_2 (δ)), 2.51 (т, 4H, CH_2 (ϵ)), 1.72 (м, 4H, CH_2 (ζ)), 0.93 (т, 6H, CH_3 (η)), от 1.00 до -0.50 (м, 9H, B_{10}H_9). ^{11}B { ^1H } ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 1.4 (с, BO (2)), -0.1, -3.7 (оба с, по 1B, BH (10, 1)), -21.3 (с, BH (3, 5, 6, 9)), -27.3 (с, 2B, BH (7,8)), -31.2 (с, 1B, BH (4)). ^{13}C АРТ ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 70.5 (CH_2 (β)), 70.1 (CH_2 (γ)), 54.9 (CH_2 (α)), 50.8 (CH_2 (δ)), 23.1 (CH_3 (ϵ)), 16.3 (CH_3 (ζ)), 10.9 (CH_3 (η)). ИК (KBr, cm^{-1}): 3079, 2715 ($\nu(\text{N}^+-\text{H})$), 2449 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 1481 ($\delta(\text{H}-\text{N}^+-\text{H})$). Найдено (%): С, 27.14; Н, 7.26; N, 3.15; В, 24.49; $\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{CsNO}_2$. Вычислено (%): С, 27.33; Н, 7.34; N, 3.18; В, 24.60. ИЭР-МС. Найдено, m/z : 306.4 $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]^-$. ($\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{NO}_2$). Вычислено: $M = 306.3$.

**2-[2-(2-дибутиламмониозтоксид)этоксид]-
нонагидро-клозо-декаборат цезия,
 $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$**

Выход: 0.38 г (82%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 9.80 (с, 1H, NH), 3.63 (т, 2H, CH_2 (α)), 3.35 (т, 2H, CH_2 (γ)), 3.17 (т, 2H, CH_2 (β)), 3.12 (т, 2H, CH_2 (δ)), 2.51 (т, 4H, CH_2 (ϵ)), 1.62 (м, 4H, CH_2 (ζ)), 1.33 (м, 4H, CH_2 (η)), 0.93 (т, 6H, CH_3 (θ)), от 1.00 до -0.50 (м, 9H, B_{10}H_9). ^{11}B { ^1H } ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 1.9 (с, BO (2)), 0.1, -3.6 (оба с, по 1B, BH (10, 1)), -21.4 (с, BH (3, 5, 6, 9)), -27.3 (с, 2B, BH (7, 8)), -31.4 (с, 1B, BH (4)). ^{13}C АРТ ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 70.5 (CH_2 (β)), 57.6 (CH_2 (γ)), 53.2 (CH_2 (α)), 50.8 (CH_2 (δ)), 23.1 (CH_2 (ϵ)), 19.6 (CH_2 (ζ)), 19.2 (CH_3 (η)), 13.7 (CH_3 (θ)). ИК (KBr, cm^{-1}): 3079, 2715 ($\nu(\text{N}^+-\text{H})$), 2449 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 1483 ($\delta(\text{H}-\text{N}^+-\text{H})$). Найдено (%): С, 30.65; Н, 7.72; N, 2.93; В, 22.98; $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{CsNO}_2$. Вычислено (%): С, 30.83; Н, 7.76; N, 2.99; В, 23.12. ИЭР-МС. Найдено, m/z : 334.2 $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]^-$. ($\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{NO}_2$). Вычислено: $M = 334.4$.

**2-[2-(2-ди(2-метилпропил)аммониозтоксид)этоксид]-
нонагидро-клозо-декаборат цезия,
 $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$**

Выход: 0.36 г (77%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 9.82 (с, 1H, NH), 3.32 (т, 2H, CH_2 (α)), 3.17 (т, 2H, CH_2 (γ)), 3.07 (т, 2H, CH_2 (β)), 2.43 (т, 2H, CH_2 (δ)), 2.08 (д, 4H, CH_2 (ϵ)), 1.61 (м, 2H, CH (ζ)), 0.82 (д, 6H, CH_3 (η)), от 1.00 до -0.50 (м, 9H, B_{10}H_9). ^{11}B { ^1H } ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 0.6 (с, BO (2)), -0.4, -3.1 (оба с, по 1B, BH (10, 1)), -21.3 (с, BH (3, 5, 6, 9)), -27.0 (с, 2B, BH (7,8)), -31.6 (с, 1B, BH (4)). ^{13}C АРТ ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 72.2 (CH_2 (β)), 69.4 (CH_2 (γ)), 68.6 (CH_2 (α)), 64.0 (CH_2 (δ)), 54.0 (CH (ϵ)), 26.3 (CH_3 (ζ)), 20.7 (CH_3 (η)). ИК (KBr, cm^{-1}): 3082, 2694 ($\nu(\text{N}^+-\text{H})$), 2448 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 1468 ($\delta(\text{H}-\text{N}^+-\text{H})$). Найдено (%): С, 30.62; Н, 7.70; N, 2.94; В, 23.02; $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{CsNO}_2$. Вычислено (%): С, 30.83; Н, 7.76; N, 2.99; В, 23.12. ИЭР-МС. Найдено, m/z : 334.3 $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]^-$. ($\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{NO}_2$). Вычислено: $M = 334.4$.

**2-[2-(2-N-морфолиламмониезтоксид)этоксид]-
нонагидро-клозо-декаборат цезия,
 $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})]$**

Выход: 0.36 г (85%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 4.55 (с, 1H, NH), 3.56 (т, 2H, CH_2 (ζ)), 3.35 (т, 2H, CH_2 (α)), 3.19 (т, 2H, CH_2 (γ)), 3.05 (т, 2H, CH_2 (β)), 2.36 (т, 2H, CH_2 (δ)), 2.32 (м, 2H, CH_2 (ϵ)), от 1.00 до -0.50 (м, 9H, B_{10}H_9). ^{11}B { ^1H } ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 1.5 (с, BO (2)), -0.2, -3.2 (оба с, по 1B, BH (10, 1)), -21.3 (с, BH (3, 5, 6, 9)), -27.0 (с, 2B, BH (7, 8)), -31.4 (с, 1B, BH (4)). ^{13}C АРТ ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 72.2 (CH_2 (β)), 69.3 (CH_3 (ζ)), 66.7 (CH_2 (γ)), 65.9 (CH_2 (α)),

58.0 (CH_2 (δ)), 53.4 (CH_2 (ϵ)). ИК (KBr, cm^{-1}): 3071, 2726 ($\nu(\text{N}^+\text{-H})$), 2454 ($\nu(\text{B-H})$), 1456 ($\delta(\text{H-N}^+\text{-H})$). Найдено (%): C, 22.41; H, 6.10; N, 3.23; B, 25.24; $\text{C}_8\text{H}_{26}\text{B}_{10}\text{CsNO}_3$. Вычислено (%): C, 22.59; H, 6.16; N, 3.29; B, 25.41. ИЭР-МС. Найдено, m/z : 292.2 $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]^-$. ($\text{C}_8\text{H}_{26}\text{B}_{10}\text{NO}_3$). Вычислено: $M = 292.3$.

2-[2-(2-диаллилламмониеэтокси)этокси]-нонагидро-клозо-декаборат цезия, $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]$

Выход: 0.34 г (79%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 9.85 (с, 1H, NH), 5.83 (м, 2H, CH (ζ)), 5.12 (д, 4H, CH₂ (η)), 3.38 (т, 2H, CH₂ (α)), 3.20 (т, 2H, CH₂ (γ)), 3.11 (т, 2H, CH₂ (β)), 3.04 (д, 4H, CH₂ (ϵ)), 2.52 (т, 2H, CH₂ (δ)), от 1.00 до -0.50 (м, 9H, B_{10}H_9). ^{11}B { ^1H } ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 1.1 (с, BO (2)), -0.3, -3.2 (оба с, по 1B, BH (10, 1)), -21.4 (с, BH (3, 5, 6, 9)), -27.2 (с, 2B, BH (7, 8)), -31.7 (с, 1B, BH (4)). ^{13}C АРТ ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 135.7 (CH (ζ)), 117.4 (CH₂ (η)), 72.2 (CH₂ (β)), 69.4 (CH₂ (γ)), 67.9 (CH₂ (α)), 56.4 (CH₂ (δ)), 52.2 (CH₂ (ϵ)). ИК (KBr, cm^{-1}): 3079, 2716 ($\nu(\text{N}^+\text{-H})$), 3025 ($\nu(\text{C-H})$), 2455 ($\nu(\text{B-H})$), 1446 ($\delta(\text{H-N}^+\text{-H})$). Найдено (%): C, 27.40; H, 6.42; N, 3.17; B, 24.68; $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{CsNO}_2$. Вычислено (%): C, 27.58; H, 6.48; N, 3.21; B, 24.83. ИЭР-МС. Найдено, m/z : 302.4 $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]^-$. ($\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{NO}_2$). Вычислено: $M = 302.3$.

2-[2-(2-ди(2-бутил)аммониоэтокси)этокси]-нонагидро-клозо-декаборат цезия, $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3))_2]$

К суспензии 45 мг (0.1 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$ в 10 мл 1-пентанола (95%) добавляли 0.6 ммоль (105 мкл) ди-втор-бутиламина и нагревали при перемешивании в течение 6 ч при температуре

110–120 °С. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся белый или светло-желтый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода-метанол (1:1) и высушивали на глубоком вакууме.

Выход: 0.33 г (72%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.57 (с, 1H, NH), 3.38 (т, 2H, CH₂ (α)), 3.16 (т, 2H, CH₂ (γ)), 3.06 (т, 2H, CH₂ (β)), 2.55 (т, 2H, CH₂ (δ)), 1.23 (т, 2H, CH (ϵ)), 1.09 (м, 4H, CH₂ (ζ)), 0.89 (т, 6H, CHCH₃ (η)), 0.80 (т, 6H, CH₂CH₃ (θ)), от 1.00 до -0.50 (м, 9H, B_{10}H_9). ^{11}B { ^1H } ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 1.3 (с, BO (2)), -0.4, -3.2 (оба с, по 1B, BH (10, 1)), -21.4 (с, BH (3, 5, 6, 9)), -27.1 (с, 2B, BH (7, 8)), -31.9 (с, 1B, BH (4)). ^{13}C АРТ ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 72.2 (CH₂ (β)), 69.4 (CH₂ (γ)), 65.5 (CH₂ (α)), 62.7 (CH₂ (δ)), 28.6 (CH (ϵ)), 18.1 (CH₂ (ζ)), 17.3 (CHCH₃ (η)), 11.7 (CH₂CH₃ (θ)). ИК (KBr, cm^{-1}): 3079, 2732 ($\nu(\text{N}^+\text{-H})$), 2456 ($\nu(\text{B-H})$), 1457 ($\delta(\text{H-N}^+\text{-H})$). Найдено (%): C, 30.63; H, 7.70; N, 2.91; B, 23.00; $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{CsNO}_2$. Вычислено (%): C, 30.83; H, 7.76; N, 2.99; B, 23.12. ИЭР-МС. Найдено, m/z : 334.3 $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3))_2]^-$. ($\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{NO}_2$). Вычислено: $M = 334.4$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами изучено взаимодействие 1,4-диоксанового производного клозо-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$ с вторичными аминами в среде этанола. В ходе исследований показано, что в результате реакций происходит раскрытие циклического заместителя оксониевого типа с последующим присоединением пendantsных аммониевых функциональных групп (см. схему).

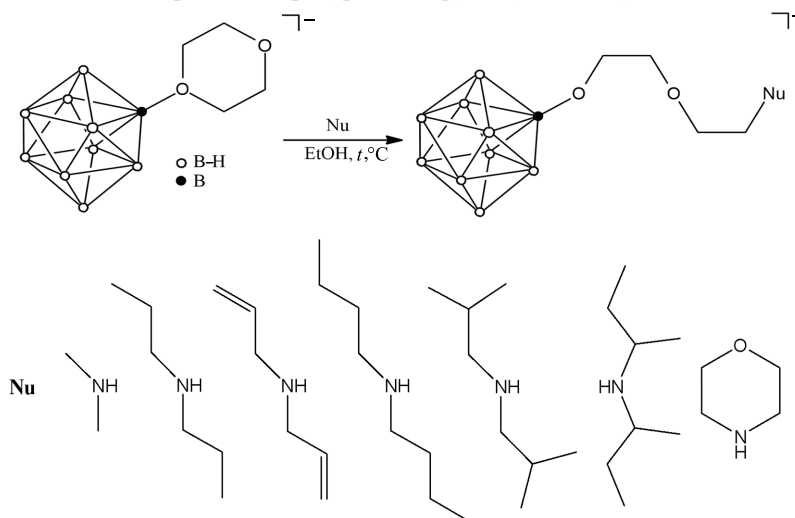


Схема. Взаимодействие аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$ с вторичными аминами.
Scheme. Interaction of the $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$ anion with secondary amines.

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектроскопия является очень удобным способом первичного контроля реакций раскрытия 1,4-диоксанового заместителя в анионе $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$. Важно отметить, что общий вид спектра, характерный для монозамещенных *клозо*-декаборатов $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{R}]^{x-}$ ($x = 1, 2$) сохраняется, однако наблюдается существенное изменение химических сдвигов сигналов (рис. 1).

Так, сигналы от апикальных атомов бора, проявляющиеся в ^{11}B ЯМР спектре исходного соединения $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ при 0.8 м.д. и

-6.4 м.д., в спектре цезиевой соли производного $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)]^-$ сближаются до -0.4 м.д. и -3.1 м.д., соответственно. Синглет от *ипсо*-атома бора, связанного с атомом кислородом, сдвигается с 7.9 м.д. до 0.6 м.д. Он является единственным сигналом, который не расщепляется в дублет в отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия В–Н. Сигналы от остальных экваториальных атомов в сильном поле перераспределяются относительно спектра исходного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$:

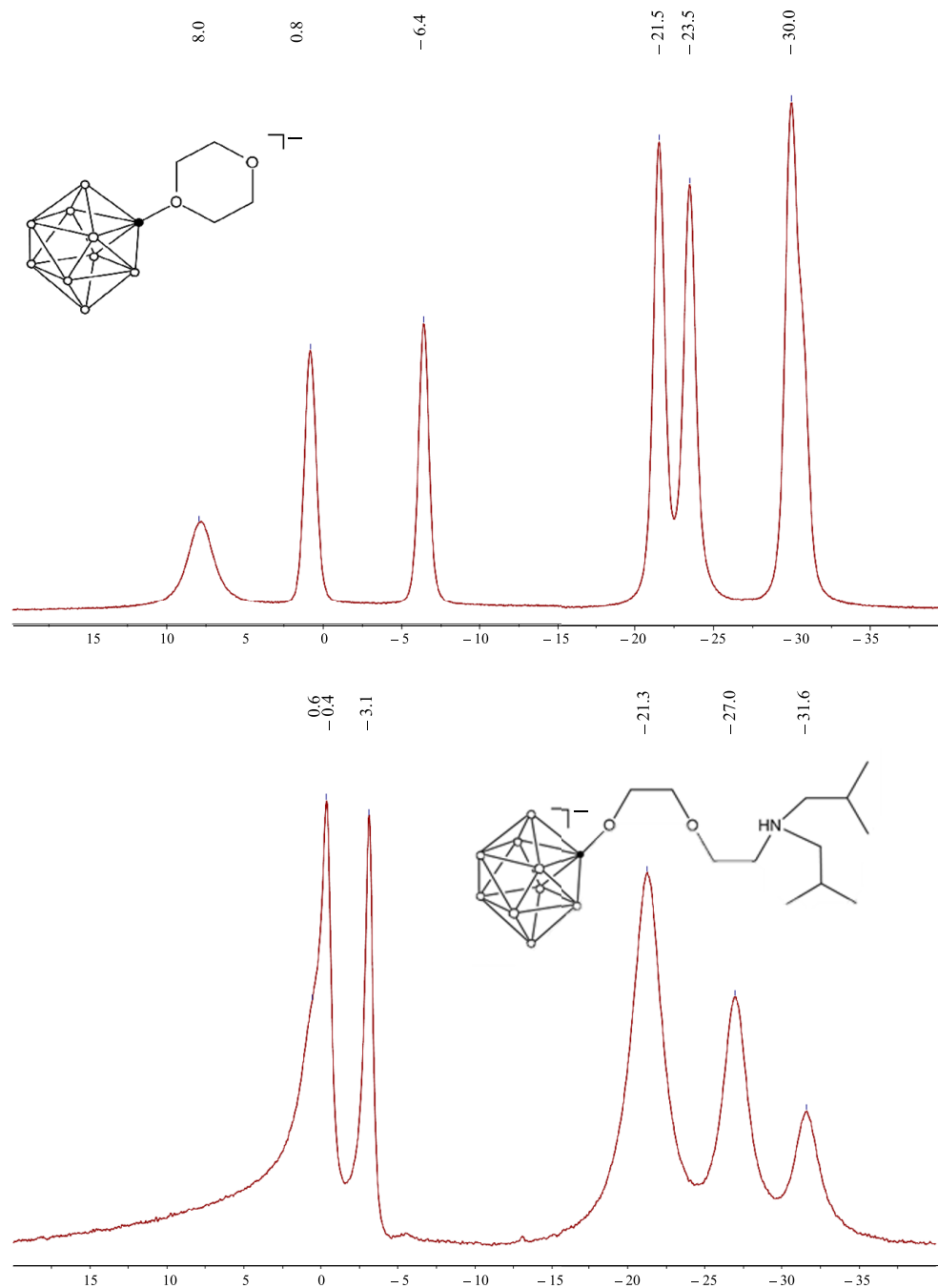


Рис. 1. ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ (сверху) и $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)]^-$ (снизу).
Fig. 1. ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ (top) and $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)]^-$ (bottom).

в спектре продукта реакции наблюдаются три сигнала при -21.3 , -27.0 и -31.56 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 4:2:1. Такие изменения в спектральной картине можно объяснить перераспределением электронной плотности на атомах бора вследствие изменения типа связи В–О с оксониевого на алкоксильный.

Описанные изменения позволяют однозначно судить о протекании процесса раскрытия циклического заместителя в 1,4-диоксановом производном *клозо*-декаборатного аниона, но в то же время не предоставляют практически никакой информации о строении алкоксильного спейсера и введенной пendantsкой группы, так как являются очень схожими для всех полученных соединений. Эти данные получены при анализе ИК, ^{13}C АРТ и 1H ЯМР-спектров образующихся производных.

Так, в ИК-спектрах синтезированных соединений с пendantsкими аммониевыми группами присутствуют полосы поглощения в областях $2690-3100\text{ см}^{-1}$ и $1440-1490\text{ см}^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям связей N^+-H и деформационным колебаниям связей $H-N^+-H$ соответственно. Борный кластер представлен в ИК-спектрах продуктов высокоинтенсивной полосой поглощения от валентных колебаний В–Н в диапазоне $2449-2467\text{ см}^{-1}$. Такой вид спектров свидетельствует о раскрытии циклического заместителя и присоединении пendantsких азотсодержащих групп.

Спектры 1H ЯМР полученных производных *клозо*-декаборатного аниона претерпевают

значительные изменения по сравнению со спектром исходного аниона $[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$. В частности, в его 1H ЯМР спектре присутствуют только два триплета при 3.85 м.д. и 4.31 м.д. от неэквивалентных метиленовых групп циклического заместителя, а в спектре $Cs[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH(CH_2CH(CH_3)_2)_2]$ появляются четыре триплета с равной интегральной интенсивностью от протонов алкоксильной цепи при 3.32 м.д. (α), 3.17 м.д. (γ), 3.07 м.д. (β) и 2.43 м.д. (δ), а также сигналы от пendantsкой группы при 2.08 м.д. (ϵ , CH_2 (ζ)), 1.61 м.д. (η , $2H$, CH (ζ)) и 0.82 м.д. (η , $6H$, CH_3 (η)) м.д. (рис. 2). Подобные изменения наблюдаются в спектрах и других полученных соединений. Необходимо отметить, что сигналы от атомов водорода борного кластера, как правило, представляют собой чрезвычайно уширенный мультиплет в диапазоне от 1.00 до -0.50 м.д. и не представляют существенного интереса.

В ^{13}C АРТ спектрах синтезированных соединений также наблюдаются интересные изменения, связанные с раскрытием 1,4-диоксанового заместителя и введением концевой аммониевой группы. Так, в спектре цезиевой соли аниона $[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH(CH_2CH(CH_3)_2)_2]^-$ присутствуют четыре сигнала при 54.0, 26.3 и 20.7 м.д. от ϵ -, ζ - и η -атомов углерода группы $-NH(CH_2CH(CH_3)_2)_2$. Сигналы от атомов углерода спейсерной цепи наблюдаются при 72.2 (β), 69.4 (γ), 68.6 (α), 64.0 (δ) м.д. (рис. 3).

Состав синтезированных производных *клозо*-декаборатного аниона подтвержден с помощью

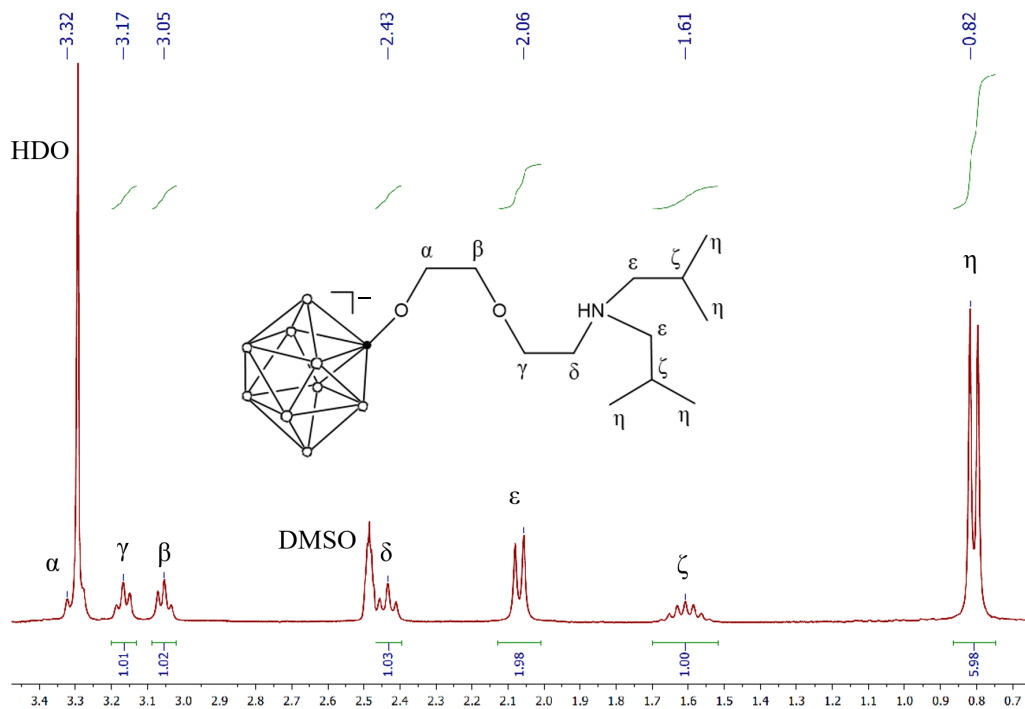


Рис. 2. 1H ЯМР-спектр $Cs[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH(CH_2CH(CH_3)_2)_2]$ в $DMSO-d_6$.
 Fig. 2. 1H NMR spectrum of $Cs[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH(CH_2CH(CH_3)_2)_2]$ in $DMSO-d_6$.

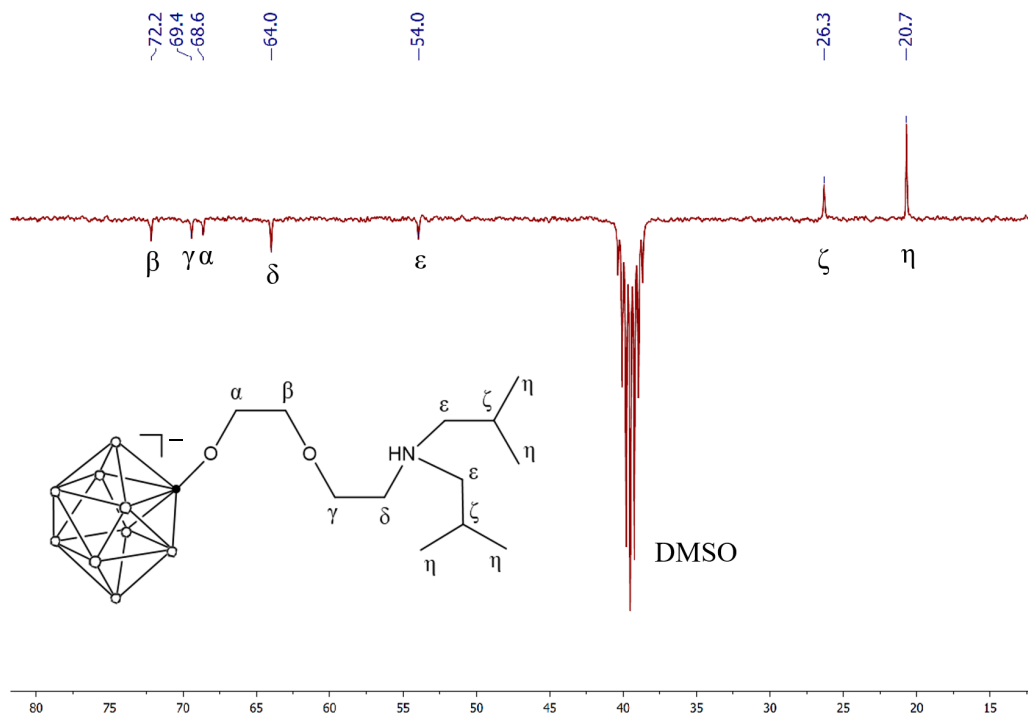


Рис. 3. ^{13}C АРТ ЯМР-спектр $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ в $\text{DMSO}-d_6$.
Fig. 3. ^{13}C ART NMR spectrum of $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ in $\text{DMSO}-d_6$.

метода ИЭР-МС. Например, на масс-спектре соединения $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ в отрицательном режиме ионизации ИЭР-МС наблюдается ион с максимальной интенсивностью при m/z 334.2 от однозарядного аниона состава $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]^-$ (рис. 4).

Интересно отметить, что взаимодействие аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$ с ди-*втор*-бутиламином практически не протекает в этаноле при кипячении в течение 8 ч, поэтому данную реакцию проводили в среде более высококипящего растворителя (1-пентанола). Это можно связать со стерическими затруднениями при образовании аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]^-$.

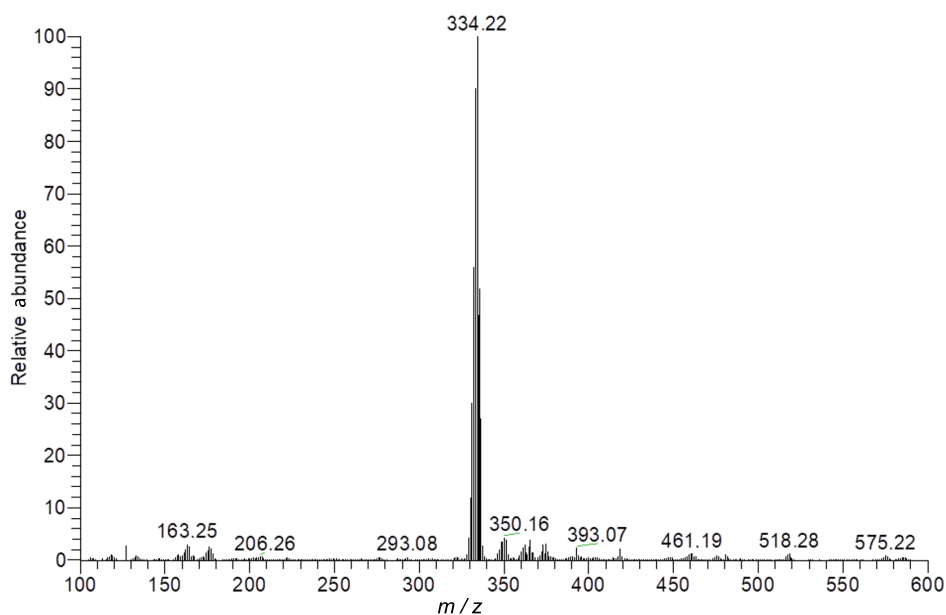


Рис. 4. ИЭР-МС спектр соединения $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ в отрицательном режиме ионизации.

Fig. 4. ESI-MS spectrum of the $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ in the negative ionization mode.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящем исследовании разработан метод синтеза новых производных *closo*-декаборатного аниона с присоединенными к кластерному аниону молекулами вторичных аминов (диметиламин, дипропиламин, диаллил-амин, дибутиламин, диизобутиламин, морфолин, ди-*втор*-бутиламин) в качестве пendants групп.

Показано, что данный метод отличается высокими выходами целевых соединений (72–88%), простотой исполнения и позволяет селективно получать азотсодержащие производные аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Данные соединения могут быть использованы в качестве эффективных полидентатных лигандов, а также введены в дальнейшие реакции модификации за счет присоединенной пendants группы.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

Acknowledgments

The study was performed using the equipment of the Centers for Collective Use of the MIREA – Russian Technological University, Agreement No. 075-15-2021-689, September 01, 2021.

Вклад авторов

Е.Ю. Матвеев – постановка задачи, разработка концепции научной работы, написание статьи;

С.С. Новиков – проведение исследований, сбор и анализ результатов;

В.Я. Левицкая – проведение исследований, сбор и анализ результатов;

А.И. Ничуговский – получение и обработка физико-химических характеристик полученных соединений;

И.Е. Соколов – получение и обработка физико-химических характеристик полученных соединений;

К.Ю. Жижин – разработка концепции научной работы, консультация по вопросам методологии исследования;

Н.Т. Кузнецов – разработка концепции научной работы, консультация по вопросам методологии исследования.

Authors' contributions

Е.Ю. Matveev – formulation of the problem, development of the scientific concept, and writing the text of the article;

S.S. Novikov – performing experimental studies, collecting and analyzing the results;

V.Ya. Levitskaya – performing experimental studies, collecting and analyzing the results;

A.I. Nichugovskiy – obtaining and processing physicochemical characteristics of synthesized compounds;

I.E. Sokolov – obtaining and processing physicochemical characteristics of synthesized compounds;

K.Yu. Zhizhin – development of the scientific concept, consultation on research methodology;

N.T. Kuznetsov – development of the scientific concept, consultation on research methodology.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Zhao X., Yang Z., Chen H., Wang Z., Zhou X., Zhang H. Progress in three-dimensional aromatic-like *closo*-dodecaborate. *Coord. Chem. Rev.* 2021;444:214042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
- Sivaev I. B., Prikaznov A.V., Naoufal D. Fifty years of the *closo*-decaborate anion chemistry. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 2010;75(11):1149–1199. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
- Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. Chemistry of *closo*-dodecaborate anion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$: a review. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 2002;67(6):679–727. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
- Pakhomov S., Kaszynski P., Young V.G. 10-Vertex *closo*-boranes as potential π linkers for electronic materials. *Inorg. Chem.* 2000;39(10):2243–2245. <https://doi.org/10.1021/ic991350t>
- Paskevicius M., Hansen B.R., Jørgensen M., Richter B., Jensen T.R. Multifunctionality of silver *closo*-boranes. *Nat. Commun.* 2017;8(1):15136. <https://doi.org/10.1038/ncomms15136>
- Ringstrand B. Boron clusters as structural elements of novel liquid crystalline materials. *Liquid Crystals Today.* 2013;22(2):22–35. <https://doi.org/10.1080/1358314X.2013.829932>
- Zharkov D.O., Yudkina A.V., Riesebeck T., Loshchenova P.S., Mostovich E.A., Dianov G.L. Boron-containing nucleosides as tools for boron-neutron capture therapy. *Am. J. Cancer Res.* 2021;11(10):4668–4682.
- Goszczyński T.M., Fink K., Boratyński J. Icosahedral boron clusters as modifying entities for biomolecules. *Expert Opin. Biol. Ther.* 2018;18(sup1):205–213. <https://doi.org/10.1080/14712598.2018.1473369>
- Ali F., Hosmane N.S., Zhu Y. Boron chemistry for medical applications. *Molecules.* 2020;25(4):828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>

10. Bregadze V.I., Sivaev I.B., Glazun S.A. Polyhedral boron compounds as potential diagnostic and therapeutic antitumor agents. *Anti-Cancer Agents Med. Chem. (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*. 2006;6(2):75–109. <http://doi.org/10.2174/187152006776119180>
11. Barth R.F., Mi P., Yang W. Boron delivery agents for neutron capture therapy of cancer. *Cancer Commun.* 2018;38(1):1–15. <https://doi.org/10.1186/s40880-018-0299-7>
12. Jørgensen M., Hansen B.R., Lee Y.S., Cho Y.W., Jensen T.R. Crystal Structures and Energy Storage Properties of Ammine Sodium Decahydro-*closo*-decaboranes ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot n\text{NH}_3$, $n = 1, 2$). *J. Phys. Chem. C*. 2019;123(33):20160–20166. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06084>
13. Suzuki M. Boron neutron capture therapy (BNCT): a unique role in radiotherapy with a view to entering the accelerator-based BNCT era. *Int. J. Clin. Oncol.* 2020;25(1):43–50. <https://doi.org/10.1007/s10147-019-01480-4>
14. Moss R.L. Critical review, with an optimistic outlook, on Boron Neutron Capture Therapy (BNCT). *Appl. Radiat. Isot.* 2014;88:2–11. <https://doi.org/10.1016/j.apradi-so.2013.11.109>
15. Matveev E.Y., Kubasov A.S., Razgonyaeva G.A., Polyakova I.N., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Reactions of the $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ anion with nucleophiles in the presence of halides of group IIIA and IVB elements. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015;60(7):776–785. <https://doi.org/10.1134/S0036023615070104>
16. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. Derivatives of *closo*-decaborate anion $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ with *exo*-polyhedral substituents. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010;55(14):2089–2127. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
17. Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. Nitrilium derivatives of polyhedral boron compounds (boranes, carboranes, metallocarboranes): Synthesis and reactivity. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 2019;194(10):983–988. <https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
18. Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Y., Razgonyaeva G.A., Grigoriev M.S., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Synthesis and reactivity of *closo*-decaborate anion derivatives with multiple carbon–oxygen bonds. *Inorg. Chem. Commun.* 2014;50:28–30. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.008>
19. Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I. P., *et al.* The new approach to formation of *exo* boron–oxygen bonds from the decahydro-*closo*-decaborate(2-) anion. *Polyhedron*. 2015;101:215–222. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.025>
20. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S., *et al.* Nucleophilic addition of amino acid esters to nitrilium derivatives of *closo*-decaborate anion. *Mendeleev Commun.* 2021;31(2):201–203. <https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2021.03.018>
21. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y., *et al.* Primary Amine Nucleophilic Addition to Nitrilium *Closo*-Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NCCH}_3]^-$: A Simple and Effective Route to the New BNCT Drug Design. *Int. J. Mol. Sci.* 2021;22(24):13391. <https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
22. Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N., Matveev E.Y., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. The method for synthesis of 2-sulfanyl *closo*-decaborate anion and its S-alkyl and S-acyl derivatives. *J. Organomet. Chem.* 2017;828:106–115. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.035>
23. Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshv E.S., Polyakova I.N., Nichugovskiy A.I., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Synthesis and stability studies of derivatives of the 2-sulfanyl-*closo*-decaborate anion $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$. *Inorganica Chim. Acta.* 2018;477:277–283. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
24. Semioshkin A. A., Sivaev I. B., Bregadze V. I. Cyclic oxonium derivatives of polyhedral boron hydrides and their synthetic applications. *Dalton Trans.* 2008;(8):977–992. <https://doi.org/10.1039/B715363E>
25. Orlova A.V., Kondakov N.N., Kimel B.G., Kononov L.O., Kononova E.G., Sivaev I.B., Bregadze V.I. Synthesis of novel derivatives of *closo*-dodecaborate anion with azido group at the terminal position of the spacer. *Appl. Organomet. Chem.* 2007;21(2):98–100. <https://doi.org/10.1002/aoc.1151>
26. Matveev E.Yu., Akimov S.S., Kubasov A.S., Nichugovskiy A.I., Nartov A.S., Retivov V.M., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. Reaction of the $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8]^-$ anion with C-nucleophiles. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2017;62(6):808–813 <https://doi.org/10.1134/S0036023617060146>
27. Matveev E.Y., Limarev I.P., Nichugovskii A.I., Bykov A.Y., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Derivatives of *closo*-decaborate anion with polyamines. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2019;64(8):977–983. <https://doi.org/10.1134/S0036023619080084>
28. Bregadze V.I., Sivaev I.B., Dubey R.D., Semioshkin A., Shmal'ko A.V., Kosenko I.D., Hosmane N.S. Boron-Containing Lipids and Liposomes: New Conjugates of Cholesterol with Polyhedral Boron Hydrides. *Chem. Eur. J.* 2020;26(61):13832–13841. <https://doi.org/10.1002/chem.201905083>
29. Grin M.A., Semioshkin A.A., Titeev R.A., *et al.* Synthesis of a cycloimide bacteriochlorin *p* conjugate with the *closo*-dodecaborate anion. *Mendeleev Commun.* 2007;17(1):14–15. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.01.005>
30. Matveev E.Y., Akimov S.S., Kubasov A.S., Retivov V.M., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. The method for obtaining a derivative *closo*-decaborate anion with pendant DTPA-group. *Fine Chem. Technol.* 2019;14(1):59–65. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-59-65>
31. Zhizhin K.Yu., Mustyatsa V.N., Malinina E.A., *et al.* Interaction of *closo*-decaborate anion $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ with cyclic ethers. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2004;49(2):180–189.
32. Becker H., Domshke G., Fanghanel E. *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften; 1990. 751 p.

Об авторах:

Матвеев Евгений Юрьевич, к.х.н., доцент кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, 86); научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 31). E-mail: cat1983@yandex.ru. Scopus Author ID 7005337961, <https://orcid.org/0000-0003-0478-0705>

Новиков Сергей Сергеевич, студент, кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, 86). E-mail: exsergion@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-8489-1506>

Левицкая Валерия Ярославовна, студентка, кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, 86). E-mail: valeriyaly9@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-6479-2957>

Ничуговский Артемий Игоревич, младший научный сотрудник, кафедра химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, 86). E-mail: ainichugovskiy@gmail.com. Scopus Author ID 57201401857, ResearcherID AAN-9946-2020, SPIN-код РИНЦ 1153-0929, <https://orcid.org/0000-0003-2523-2054>

Соколов Илья Евгеньевич, инженер, Центр коллективного пользования ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, 86); младший научный сотрудник, ФГБУН Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи (109240, Россия, Москва, Устьинский проезд, 2/14). E-mail: sokolov_iliya@yahoo.com. Scopus Author ID 57214011688, ResearcherID AAZ-5229-2021, SPIN-код РИНЦ 6337-4978, <https://orcid.org/0000-0003-2819-6001>

Жижин Константин Юрьевич, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, 86); заместитель директора по научной работе, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 31). E-mail: kyuzhizhin@igic.ras.ru. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, SPIN-код РИНЦ 4605-4065, <https://orcid.org/0000-0002-4475-124X>

Кузнецов Николай Тимофеевич, академик РАН, д.х.н., заведующий лабораторией, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 31). E-mail: ntouz@igic.ras.ru. Scopus Author ID 56857205300, ResearcherID S-1129-2016, SPIN-код РИНЦ 3876-6006, <https://orcid.org/0000-0002-0131-6387>

About the authors:

Evgeniy Yu. Matveev, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, A.N. Reformatskii Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia); Researcher, Laboratory of Chemistry of Light Elements and Clusters, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: cat1983@yandex.ru. Scopus Author ID 7005337961, <https://orcid.org/0000-0003-0478-0705>

Sergey S. Novikov, Student, A.N. Reformatskii Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: exsergion@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-8489-1506>

Valeriya Ya. Levitskaia, Student, A.N. Reformatskii Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: valeriyaly9@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-6479-2957>

Artemiy I. Nichugovskiy, Junior Researcher, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biological Active Compounds, Medicinal and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: ainichugovskiy@gmail.com. Scopus Author ID 57201401857, ResearcherID AAN-9946-2020, RSCI SPIN-code 1153-0929, <https://orcid.org/0000-0003-2523-2054>

Ilya E. Sokolov, Engineer, Shared Science and Training Center for Collective Use, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia); Junior Researcher, Federal Research Center of Nutrition, Biotechnology and Food Safety (2/14, Ustinskii proezd, Moscow, 109240, Russia). E-mail: sokolov_iliya@yahoo.com. Scopus Author ID 57214011688, ResearcherID AAZ-5229-2021, RSCI SPIN-code 6337-4978, <https://orcid.org/0000-0003-2819-6001>

Konstantin Yu. Zhizhin, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Reformatskii Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia); Deputy Director for Research, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: kyuzhizhin@igic.ras.ru. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, RSCI SPIN-code 4605-4065, <https://orcid.org/0000-0002-4475-124X>

Nikolay T. Kuznetsov, Full Member at the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory of Chemistry of Light Elements and Clusters, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: ntouz@igic.ras.ru. Scopus Author ID 56857205300, ResearcherID S-1129-2016, RSCI SPIN-code 3876-6006, <https://orcid.org/0000-0002-0131-6387>

Поступила: 15.06.2022; получена после доработки: 24.06.2022; принята к опубликованию: 15.09.2022.

The article was submitted: June 15, 2022; approved after reviewing: June 24, 2022; accepted for publication: September 15, 2022.